第４講　錯イオン生成反応・分解反応

4　錯イオン生成反応

①錯イオンの表し方と命名法

［　M　（　L　）　n　］ m±

中心金属　配位子　配位数

名前　配位数(n)　＋　配位子(L)名※1　＋　中心金属(M)名　＋　金属酸化数　＋　酸※2　＋　イオン

※１　配位子名

NH_3	アンミン	OH^-	ヒドロキシド	CN^-	シアニド	Cl^-	クロリド
H_2O	アクア	SCN^-	チオシアナト	$S_2O_3^{2-}$	チオスルファト		

※２　『酸』は陰イオンのときのみ付ける。

②金属と配位子の組合せ

基本的に錯イオンを作るのは，周期表3～12族(dブロック)の元素である。

配位子	金属イオン	頻出例
NH_3	dブロックのM^+，M^{2+}	Cu^{2+}，Ag^+，Zn^{2+}
CN^-	dブロックのM^{n+}	Fe^{2+}，Fe^{3+}，Ag^+
SCN^-	Fe^{3+}	
$S_2O_3^{2-}$	Ag^+	
OH^-	両性金属イオン	Al^{3+}，Zn^{2+}

③配位数

基本的に，錯イオンの配位数は『中心金属イオンの酸化数×2』になる。

※注意する配位数

Fe^{2+}，Co^{2+}，Ni^{2+}，Al^{3+}の配位数は6

ⒸRECRUIT HOLDINGS
本サービスに関する知的財産権その他一切の権利は著作権者に帰属します。
また本サービスに掲載の全部または一部につき無断複製・転載を禁止します。

④形

配位数2(Ag^{+})　　⇒直線

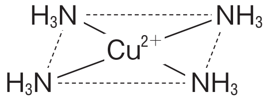
配位数4(Zn^{2+})　　⇒正四面体

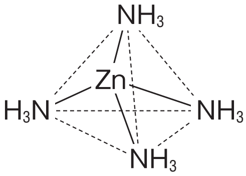
配位数4(Cu^{2+})　　⇒正方形

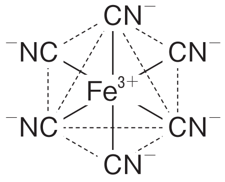
配位数6(Al^{3+})　　⇒正八面体

配位数２⇒直線　　配位数４⇒正方形または正四面体　　配位数６⇒正八面体

$H_3N-Ag^{+}-NH_3$







5　分解反応

１種の化合物が２種以上の物質に変化する反応が分解反応である。

空気中で安定なものが出ていくことが多い。

加熱などにより，無理矢理起こしていくことも多いため，ある程度は知っておかなくてはならない。出会ったものから，頭に入れていこう。

代表的な分解反応　基本的に加熱が必要

$CaCO_3 \longrightarrow CaO + CO_2$

$Ca(HCO_3)_2 \longrightarrow CaCO_3 + CO_2 + H_2O$

$2NaHCO_3 \longrightarrow Na_2CO_3 + H_2O + CO_2$

$2Al(OH)_3 \longrightarrow Al_2O_3 + 3H_2O$

$NH_4NO_2 \longrightarrow N_2 + 2H_2O$

$2KClO_3 \longrightarrow 2KCl + 3O_2$　　(MnO_2触媒)

$2H_2O_2 \longrightarrow 2H_2O + O_2$　　(MnO_2触媒)〔加熱不要〕

©RECRUIT HOLDINGS
本サービスに関する知的財産権その他一切の権利は著作権者に帰属します。
また本サービスに掲載の全部または一部につき無断複製・転載を禁止します。

第４講　演習問題

1　次の化学変化をイオン反応式で書け。複数の反応が起こる場合には全ての反応のイオン反応式を書け。

⑴　硫酸亜鉛水溶液に水酸化ナトリウム水溶液を少量ずつ十分に加えていく。

⑵　塩化アルミニウム水溶液にアンモニア水を少量ずつ十分に加えていく。

⑶　硝酸銀水溶液にアンモニア水を少量ずつ十分に加えていく。

2　亜鉛，アルミニウム，カルシウム，銀，スズ，鉄，銅，鉛の８種の金属を金属群Ａとする。金属群Ａの金属イオンをいずれか１つ含む水溶液について，次の⑴～⑶に答えよ。

⑴　少量のアンモニア水を加えると白色沈殿が生じ，さらにアンモニア水を加え続けると沈殿が再溶解して無色透明となる水溶液の金属イオンをイオンの化学式で１つ示し，再溶解の反応をイオン反応式で答えよ。

⑵　塩酸を少量加えると白色沈殿が生じるが，おだやかに加熱すると沈殿が再溶解する水溶液の金属イオンをイオンの化学式で１つ示せ。

⑶　酸性水溶液に硫化水素を吹き込むと沈殿は生じないが，塩基性にすると白色沈殿を生じる水溶液の金属イオンをイオンの化学式で１つ示し，そのときの沈殿物を化学式で答えよ。

3　５種類の金属イオンＡ～Ｅがある。以下の性質を参考にして，それぞれが何か，以下の金属イオンリストから選択して元素記号で解答せよ。なお，難溶性の塩が，沈殿を生成するのに十分な濃度の金属イオンが存在しているものとする。必要ならば次の数値を用いよ。
原子量：H＝1.0，C＝12，Na＝23，Mg＝24，K＝39，Mn＝55，Cu＝63.5，Cd＝112，Ba＝137

①　Ａ～ＥのうちＥ以外は全て濃い水酸化ナトリウム水溶液に溶解する。

②　濃アンモニア水溶液中で，Ｂは沈殿を生成するが，その他は沈殿を生成しない。

③　希硫酸水溶液中では，Ｃのみが沈殿を生成する。

④　希塩酸水溶液中では，全て沈殿を生成しない。

⑤　ＡとＢは，Ne型の電子配置をしている。

⑥　水溶液が着色しているのは，Ｅのみである。

⑦　Ｄは元素として微量ながら生命体に必須として知られているとともに，工業的には黄銅の材料にも用いられている。

⑧　ＣはＡ～Ｅの中で最大の原子量を持つ元素である。

（金属イオンリスト）　Na^{+}，Mg^{2+}，Al^{3+}，K^{+}，Ca^{2+}，Fe^{3+}，Cu^{2+}，Zn^{2+}，Ag^{+}，Ba^{2+}，Pb^{2+}

＜Note＞

©RECRUIT HOLDINGS
本サービスに関する知的財産権その他一切の権利は著作権者に帰属します。
また本サービスに掲載の全部または一部につき無断複製・転載を禁止します。

4　アンモニアは金属イオンと錯体を形成しやすい物質であるが，塩化物イオンと金属イオンの錯体もよく知られている。Co^{3+}は様々な錯体を形成することで知られた遷移金属イオンであり，たとえばつぎの組成式で表される錯体AとBが知られている。

錯体A：$CoCl_3$・$5NH_3$　　錯体B：$CoCl_3$・$3NH_3$

ここで，Aの$CoCl_3$・$5NH_3$はコバルト1原子に対して塩素3原子，アンモニア5分子が含まれていることを表している。AとBは異なる構造の錯体を形成していると考えられるが，その構造はつぎのような性質から予想することができる。

塩化物イオンを含む水溶液に硝酸銀水溶液を加えると，$Ag^+ + Cl^- \longrightarrow AgCl$の反応により白色の沈殿を生じる。ところが，安定な錯体中で金属イオンに直接結合した塩化物イオンは水溶液中でほとんど電離せず，硝酸銀水溶液を加えても沈殿は生じない。このことから，つぎに示す実験とその結果の考察をしてみよう。

錯体AとBをそれぞれ0.50gはかり取って純水に溶かし，過剰量の硝酸銀を加えたところ，Aからは0.57gの沈殿が得られたが，Bは沈殿を生じなかった。このことからAの溶液で電離している塩化物イオンの数は，Co(Ⅲ)1個につき［1(数値)］個，Bの溶液ではCo(Ⅲ)1個につき［2(数値)］個であることがわかる。また，それぞれの水溶液に白金電極を浸して電圧をかけたところ，Aの水溶液には電流が流れたが，Bの水溶液にはほとんど電流が流れなかった。これらの結果から錯体Aを示性式で表すと［3(示)］，錯体Bを示性式で表すと［4(示)］となる。

ただし，原子量はCl＝35，Co＝59，Ag＝108とする。

各空欄［　］に適合する(数値)，(示)性式を記しなさい。

©RECRUIT HOLDINGS
本サービスに関する知的財産権その他一切の権利は著作権者に帰属します。
また本サービスに掲載の全部または一部につき無断複製・転載を禁止します。

第4講　確認テスト

1　金属元素の化合物に関する記述として誤りを含むものを次の①～⑥の中から一つ選びなさい。

①　銀イオンを含む水溶液に希塩酸を加えると，水に溶けにくい白色の固体が沈殿する。

②　鉛(Ⅱ)イオンを含む強酸性の水溶液に硫化水素を通じると，水に溶けにくい黒色の固体が沈殿する。

③　亜鉛イオンを含む強酸性の水溶液に硫化水素を通じると，水に溶けにくい白色の固体が沈殿する。

④　鉄(Ⅲ)イオンを含む水溶液に少量のアンモニア水を加えると，水に溶けにくい赤褐色の固体が沈殿するが，さらに過剰にアンモニア水を加えても，生じた赤褐色の固体は溶解しない。

⑤　アルミニウムイオンを含む水溶液に少量の水酸化ナトリウム水溶液を加えると，水に溶けにくい白色の固体が沈殿するが，さらに過剰に水酸化ナトリウム水溶液を加えると，白色の固体が溶解して無色の溶液となる。

⑥　銅(Ⅱ)イオンを含む水溶液に少量のアンモニア水を加えると，水に溶けにくい青白色の固体が沈殿するが，さらに過剰にアンモニア水を加えると，青白色の固体が溶解して深青色の溶液となる。

ⒸRECRUIT HOLDINGS
本サービスに関する知的財産権その他一切の権利は著作権者に帰属します。
また本サービスに掲載の全部または一部につき無断複製・転載を禁止します。

第４講　演習問題

1

(1) $Zn^{2+} + 2OH^- \longrightarrow Zn(OH)_2$

$Zn(OH)_2 + 2OH^- \longrightarrow [Zn(OH)_4]^{2-}$

(2) $Al^{3+} + 3NH_3 + 3H_2O \longrightarrow Al(OH)_3 + 3NH_4^+$

(3) $2Ag^+ + 2NH_3 + H_2O \longrightarrow Ag_2O + 2NH_4^+$

$Ag_2O + H_2O + 4NH_3 \longrightarrow 2[Ag(NH_3)_2]^+ + 2OH^-$

2

(1) Zn^{2+}，$Zn(OH)_2 + 4NH_3 \longrightarrow [Zn(NH_3)_4]^{2+} + 2OH^-$

(2) Pb^{2+}

(3) Zn^{2+}，ZnS

3

A：Na　B：Al　C：Ba　D：Zn　E：Cu

4

1　2　　2　0

3　$[CoCl(NH_3)_5]Cl_2$　　4　$[CoCl_3(NH_3)_3]$

第４講　確認テスト

1　③

【解説】

③　亜鉛イオンは酸性条件下では硫化物沈殿は生じない。

ⒸRECRUIT HOLDINGS

本サービスに関する知的財産権その他一切の権利は著作権者に帰属します。
また本サービスに掲載の全部または一部につき無断複製・転載を禁止します。